

Int. Cl.: C 08 L 15/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

Deutsche Kl.: 39 Bd. 15/02

## Offenlegungsschrift 2 340 743

Abzuschneidung: P 23 40 743 A

Anmeldungs-: 11. August 1973

Offenlegungstag: 18. April 1974

## Anmeldungsperiode: -

Technikspäthelt  
 Datum: 9. Oktober 1971  
 Land: DDR  
 Abzuschneidung: WP166112  
 WPI 66113

9. Oktober 1972

## Verfahren zur Herstellung von Polymarkierungen

Zusatz zu: -  
 Abzuschneidung aus: -  
 Anmelder: VEB Leuna-Werke Walter Ulbricht, X 4200 Leuna

## Vertretungsgemäß:

Als Erfinder benannt:

Rösch, Manfred, Prof. Dr., X 4000 Halle; Rüdich, Rüdich, Dr.,  
 X 4200 Merseburg; Pabst, Peter, Dr., X 4203 Bad Drenberg;  
 Gebauer, Manfred, Dipl.-Chem., Schemmel, Dieter, Dipl.-Chem.,  
 X 4000 Halle; Gladig, Günter, Dipl.-Chem., X 4203 Bad Drenberg

DT 2 340 743

NACHRICHT (8.1-18)

München, den 13. 6. 1973  
Dr. Sauer

2340743

FOIP

L. P. 7122/7123

P 23 48 743.4

## Verfahren zur Herstellung von Polymerlegierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerlegierungen aus Homo-, Co- und Terpolymerisaten des Äthylens. Es ist bekannt, Homo-, Co- und Terpolymersysteme von Äthylens und Vinylacetat mit verschiedenen Monomeren bei Drücken oberhalb 500 at und Temperaturen von 100 bis 400 °C herzustellen.

Es ist weiterhin bekannt, bei der Hochdruckpolymerisation und -copolymerisation von Äthylens Monomeren an Ringen und an einer oder mehreren Stellen entlang dem Reaktor durchzuführen. Nach diesem Verfahren werden Pirofinschpolymere bzw. Mischpolymere hergestellt.

Durch die Copolymerisation und die Pirofinschpolymerisation lassen sich Co-, Ter- und Pirofinschpolymere herstellen, deren Eigenschaften über einen weiten Bereich variieren. Die Palette der so modifizierten Polymeren reicht jedoch nicht aus, um für alle gewünschten Anwendungsgebiete Plaste mit optimaler Eignung zur Verfügung zu haben. Aus diesem Grunde werden bekannterweise Polymerlegierungen durch Compoundieren von Polymeren hergestellt. Diese vereinfachen die Eigenschaften der Ausgangspolymere in sich.

409615/1042

ANWANDUNG

- 2 -

EP 7122/7123

2340743

Es ist auch bekannt, daß Co- und Terpolymersätze durch Compoundieren der entsprechenden Polymeren zu Polymerlegierungen verarbeitet werden können.

Nachteilig ist dabei, daß durch die Weiterverarbeitung zusätzliche Kosten entstehen und die so erhaltenen Polymerlegierungen oft Mängel in der Homogenität aufweisen.

Zweck der Erfindung ist es, Polymerlegierungen unter Vermeidung des üblichen Schrittes der Nachverarbeitung herzustellen.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerlegierungen aus Homo-, Co- und Terpolymersätzen von Äthylen, insbesondere solche mit Vinylacetat, während des Polymerisationsprozesses zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Homo-, Co- und Terpolymersätze des Äthylens, insbesondere mit Vinylacetat, und einer weiteren Komponente bei Drücken oberhalb 500 at und Temperaturen von 100 bis 400 °C in Gegenwart von unter diesen Bedingungen freie Radikale bildenden Initiatoren und gegebenenfalls Kettenreglern in einem Zwischenreaktor erfindungsgemäß so durchgeführt wird, daß man in einer der beiden Zonen ein Gemisch aus Äthylen oder Äthylen und Vinylacetat und einem weiteren Monomeren, das alternierend mit Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisationsfähig ist, oder gegenüber Äthylen und Vinylacetat eine wesentlich höhere Reaktivität als mindestens eine dieser beiden Komponenten

408816/1042

BAD ORIGINAL

- 3 -

IP 7122/7123

2340743

besitzt, bei Drücken von 1200 bis 3500 at und Temperaturen von 100 bis 350 °C polymerisiert, und daß man in der anderen der beiden Reaktionszonen nach erzwungener Reaktionsgaszufuhr

a) Äthylacrylat oder ein Gemisch aus Äthylacrylat und einem weiteren Monomeren oder, falls in der ersten Reaktionszone ein Vinylacetat enthalten ist, das Reaktionsgemisch eingesetzt wird,

b) Äthylacrylat oder Äthylacrylat, Vinylacetat und ein weiteres Monomeres,

das alternierend mit Äthylacrylat und/oder Vinylacetat polymerisationsfähig ist oder eine wesentlich höhere Reaktivität als mindestens eine dieser Komponenten besitzt, bei Drücken von 1150 bis 3450 at weiterpolymerisiert, wobei die mediale Reaktionstemperatur 1 bis 100 °C höher ist als in der ersten Reaktionszone und das Molverhältnis des in der jeweiligen Reaktionszone eingesetzten Äthylacrylats : Vinylacetat 100 : 1,5 bis 100 : 35 und das Molverhältnis des Äthylacrylats : weiteren Monomeren 100 : 0,04 bis 100 : 9 beträgt.

Am Ende jeder Reaktionszone ist das oben Äthylacrylat und Vinylacetat eingesetzte weitere Monomere nahezu vollständig in das Terpolymer einpolymerisiert.

Als alternierend polymerisierendes Monomeres wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Maleinsäureanhydrid verwendet.

Die Konzentration des alternierend polymerisierenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 Mol-%.

408816/1042

EAD ORIGINAL

- 4 -

LP 7122/7123

2340743

Als weitere Monomere, die gegenüber Äthylen und/oder Vinylacetat eine wesentlich höhere Reaktivität besitzen, können verteilhaft Verbindungen eingesetzt werden, deren Verhältnis der r-Werte

r-Äthylen und/oder r-Vinylacetat < 0,004 ist  
r-weiteres Monomeres r-weiteres Monomeres

Monomere, die sich besonders gut zur Herstellung von Polymerlegierungen nach den erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind z.B. n-Butylacrylat, Methylacrylat, Vinylidenchlorid, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Isopropylacrylamid, Phenylmethacrylamid, Methacrylsäure, t-Butylmethacrylat und bzw. oder Äthylacrylat.

Die Konzentration dieser verwendeten weiteren Monomeren beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 2,9 Mol.-% des Gesamtäthylens der jeweiligen Zone.

Nach der jeweiligen Reaktionszone soll die Reaktion abgeschlossen sein. Geringe Restmengen des eingesetzten Monomeren unter 0,01 Gew.-% des Gesamtmonomeren beeinflussen die Eigenschaften des in der nachfolgenden Reaktionszone gebildeten Polymeren nicht.

Die Zugabe der Termonomeren erfolgt am Eingang der jeweiligen Reaktionszone gemeinsam mit den übrigen Reaktionspartnern oder getrennt davon. Sie kann aber auch so erfolgen, daß das weitere Monomere in geringer Konzentration am Eingang sowie an weiteren Stellen der Reaktionszone zugegeben wird, so daß dessen Konzentration weitgehend konstant bleibt. Dadurch werden Polymerlegie-

409816/1042

BAD Unverschl

- 5 -

TP 7122/1123

2340743

rungen enantiomerer Homogenität erhalten.

Neben den bereits genannten Monomeren werden auch mehr als bifunktionelle Verbindungen, die wesentlich schneller als Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisieren, verwendet.

Der Einsatz dieser Verbindungen ist besonders dann zweckmäßig, wenn Polymerisate mit einem höheren Vinylacetatgehalt hergestellt werden sollen, wobei es zu einer starken Herabsetzung des Schmelzindex kommt. Solche Verbindungen sind Monomere mit konjugierten Doppelbindungen, Allylverbindungen und solche mit zur CO-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Doppelbindungen, z.B. Hexadien-1,5, Diallylglykol, Diallyladipat, Allylacrylat, Glykoldiacrylat und Glykoldiacrylat.

Die weiteren Monomeren können in der ersten und zweiten Reaktionszone gleiche oder verschiedene Verbindungen sein. Als günstig hat es sich erwiesen, das Reaktionsgemisch mit der größten Kettenübertragungswirkung in der 1. Reaktionszone zu polymerisieren, wenn eine vergleichbare Molekulargewichtsverteilung in beiden Zonen erhalten werden soll.

Die Polymerisation mit diesen Verbindungen wird vorzugsweise mit Konzentrationen von 0,005 bis 1 Mol-%, der bifunktionellen Verbindung, bezogen auf den Gesamtäthylengehalt der jeweiligen Reaktionszone, durchgeführt.

408816/1042

AND CHANG

- 6 -

LP 7122/7123

2340743

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt durch freie Radikale, beladene Initiatoren, z.B. Sauerstoff, Peroxide, Azoverbindungen und Gemische derselben in Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% des Gesamtmonomergehaltes. Geeignete Initiatoren sind z.B. Azobisisobutyronitril, t-Butylperoxid, Diäureylperoxid, t-Butylperbenzoesäure, t-Butylperacetat, t-Butylpergivalat sowie deren Gemische.

Die Initiatoren können gemeinsam mit den Monomeren oder getrennt davon am Eingang des Reaktors oder an mehreren Stellen davon, vorzugsweise am Anfang der beiden Reaktionszonen, zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man die Initiatoren so kombiniert, daß die einzelnen Peroxide bei den unterschiedlichen Temperaturen im Reaktor nacheinander zerfallen.

Als Kettenregler werden vorzugsweise Propan und/oder Butan, sowie als Überträger wirkende Ketone, Aldehyde oder Toluene verwendet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich vor allem aus der Einsparung des Arbeitsgangs der nachfolgenden Copolymerisation. Von besonderem Vorteil ist es, daß die Herstellung der Polymerlegierungen nach diesem Verfahren ohne aufwendige technische Änderungen in den üblichen, für die Hochdruckpolymerisation oder -copolymerisation von Äthylen verwendeten Rohrreaktoren durchgeführt werden kann. Ferner weisen die nach diesem Verfahren hergestellten Polymerlegierungen eine ausgezeichnete Homogenität auf. Nach diesem Verfahren können Polymerlegierungen

409816/1062

BAD ORIGINAL

- 7 -

MP 7/122/7123

2340743

hergestellt werden, die sich als Kombination von Terpolymeren, bestehend aus Äthylen, Vinylacetat und einem oben beschriebenen weiteren Monomeren miteinander oder einem Terpolymerisat mit Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren auffassen lassen. Dabei ist es in der Regel ohne Bedeutung, welche der Legierungskomponenten in der ersten bzw. zweiten Reaktionszone erzeugt wird.

Nach diesem Verfahren lassen sich sowohl Legierungen herstellen, die sich aus zwei Komponenten mit vergleichbarem Molekulargewicht zusammensetzen, als auch solche, bei denen sehr große Unterschiede im Molekulargewicht der Legierungspartner bestehen. Letztere, die sich durch eine besonders hohe Spannungsrissestabilität und verbessertes Fließverhalten auszeichnen, erhält man besonders einfach, wenn eine der Polymerkomponenten unter Verwendung eines mehr als bifunktionellen Monomeren hergestellt wird.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte lassen sich wie die durch Compoundierung hergestellten Polymerlegierungen verarbeiten und verwenden. Diese Polymerlegierungen werden vorzugsweise nach dem Extrusions- und Spritzgussverfahren zu Profilen, Hohlkörpern, Platten, Folien und Rohren verarbeitet. Andere Legierungen, vorzugsweise solche, die Acrylate oder Methacrylate enthalten, stellen ausgezeichnete Schmelzkleberkomponenten dar.

Die Erfindung wird an Hand einiger Beispiele näher erläutert:

BAD ORIGINAL

409816/1042



- 8 -

2340743

IP 7/122/7123

## Beispiel 1:

Zur Durchführung der Polymerisation bedient man sich einer kontinuierlich arbeitenden Polymerisationseinheit, deren Rohrreaktor eine Länge von 240 m besitzt. Er ist als Hochdrucktypenmantelrohr ausgeführt und in 2 Zonen unterschiedlichen Durchmessers unterteilt.

Der Mantel wird mit Heißwasser beschickt.

In die 1. Reaktionszone wird stündlich ein Gemisch von 316 kg Äthylbenzol und 72 kg Vinylacetat am Eingang des Reaktors zugegeben, während in dem Biegegang der 2. Reaktionszone 306 kg Äthylbenzol und 70 kg Vinylacetat und 2,4 kg Methacrylsäure eingespeist werden. Das

Konzerngemisch hat vor der Einführung in den Reaktor eine Temperatur von 70 °C. Der Mantel des Rohrreaktors wird in beiden Zonen mit Heißwasser einer Temperatur von 143 °C durchströmt.

Die Polymerisation erfolgt bei Maximaltemperaturen von 158 °C in der 1. Reaktionszone und bei 164 °C in der 2. Reaktionszone bei einem Druck von 2400 at.

Als Initiator wird eine 2,75 %ige Dilauroylperoxidlösung in Paraffinöl am Eingang der jeweiligen Reaktionszone zugegeben, die so bemessen wird, daß die angegebenen Temperaturen erreicht werden (2,0 bis 2,2 l/h und Zone). Es entstehen stündlich 55,5 kg eines Polymeren mit einem Schmelzindex von 3,5 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,938 g/cm<sup>3</sup>. Das Polymer enthält 17,5 Gew.-% Vinylacetat und 4,2 Gew.-% Methacrylsäure.

Bei der anwendungstechnischen Ausprüfung ergab sich, daß das Polymer ein ausgezeichnetes Haftvermittler für die Koextrusion von

Kunststoffen ist. 409816/1042

END ORIGINAL

- 9 -

2340743

EP 7122/7123

## Beispiel 2:

In den Ringang der beiden Reaktionszonen der in Beispiel 1 beschriebenen Polymerisationseinheit werden stündlich 312 kg Äthylen und 38 kg Vinylacetat eingespeist. Zusätzlich werden stündlich in den Ringang der 1. Reaktionszone 1,5 kg Methacrylsäure und in den Ringang der 2. Reaktionszone 2,25 kg *trans*-2-Isopropylacrylamid zugegeben. Das Monomergemisch hat vor der Dosierung jeweils eine Temperatur von 70 °C. Die Polymerisation wird unter 2400 at bei Maximaltemperaturen von 186 °C bzw. 190 °C in der ersten bzw. zweiten Reaktionszone unter Zusatz einer 2,75 %igen Lösung von Diäuroxylperoxid in Paraffinöl durchgeführt. Die Menge der Peroxidlösung wird so bemessen, daß eine gleichmäßige Maximaltemperatur von 186 bzw. 190 °C in beiden Zonen erreicht wird (2,0 bis 2,2 l/h und Zone). Bei der kontinuierlichen Polymerisation entstehen stündlich 76 kg Polymeres mit einem Schmelzindex von 0,8 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Das Polymeres enthält 10,4 Gew.-% Vinylacetat, 2,9 Gew.-% *trans*-2-Isopropylacrylamid und 1,9 Gew.-% Methacrylsäure.

Das Polymeres kann bevorzugt zur Extrusionsverarbeitung zu Rohren, Schläuchen, Fittings usw. mit erhöhter Festigkeit und thermischer Beständigkeit verwendet werden.

## Beispiel 3:

Zur Durchführung der Polymerisation wird die in Beispiel 1 beschriebene Polymerisationseinheit verwendet. In den Ringang der 1. Reaktionszone werden stündlich 312 kg Äthylen und 246 kg Vinylacetat eingespeist. In die 2. Zone werden stündlich 298 kg Äthylen

409816/1042

BAO ORIGINAL

- 10 -

IP 9122/123

2340743

und 206 kg Vinylacetat eingeführt. Davon entfallen 70 % auf den Eingang der 2. Zone und 30 % werden gleichmäßig auf 5 seitliche Bindestellen verteilt zugeführt. Gleichzeitig mit dem Eingang der 2. Reaktionszone zugegebenen Monomergemisch werden 0,5 kg Diäthylglykol zugegeben, während mit dem Reaktionsgas der seitlichen Bindestellen je 0,25 kg Diäthylglykol eingespart werden. Das Reaktionsgas hat eine Temperatur von 70 °C. Der Mantel des Reaktors wird in der 1. Zone von Heißwasser von 125 °C und in der 2. Zone von 138 °C durchströmt.

Die Polymerisation erfolgt bei 3200 at und einer Maximaltemperatur von 148 °C in der 1. Zone und 165 °C in der 2. Zone. Als Initiator wird eine 2,75 %ige Diäthylglykollösung in Paraffinöl verwendet. Bei der Polymerisation entstehen 111 kg Polymeres pro Stunde mit einem Schmelzindex von 108 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,967 g/cm<sup>3</sup>. Das Polymer enthält 39,0 Gew.-% Vinylacetat. Das so hergestellte Polymeres läßt sich sehr vorteilhaft als Komponente zur Herstellung von schlagzähen Polyvinylchlorid-Almatten. Durch Vulkanisation kann es zu hochtemperaturbeständigen Platten verarbeitet werden.

## Beispiel 4:

Die Polymerisation wird in dem im Beispiel 1 beschriebenen Polymerisationsreaktor durchgeführt.

In den Eingang der 1. Zone werden 311 kg Äthylbenzol, 144 kg Vinylacetat und 1,5 kg Maleinsäureanhydrid pro Stunde eingespeist. Zum Reakt-

*Light  
Chemical  
Stadt*

409816/1042

B40 ORIGINAL

- 44 -

EP 7122/7123

2340743

tionsprodukt der 1. Zone werden pro Stunde eingangs der 2. Zone nochmals 302 kg Äthylen und 137 kg Vinylacetat zugesetzt. Die Temperatur des Monomergemisches ist 70 °C. Die Heizwassertemperaturen betragen 135 °C für die 1. bzw. 138 °C für die 2. Zone.

Die Polymerisation erfolgt bei 2400 st und Maximaltemperaturen von 177 °C für die 1. bzw. 158 °C für die 2. Zone. Als Initiator werden am Eingang der jeweiligen Reaktionszone getrennt von Monomeren 2,3 bis 2,5 l/h in die 1. Zone und 2,5 bis 2,7 l/h in die 2. Zone eingespeist (3 %ige Lösung von Kikunoylperoxid in Puranfinol). Die eingespeiste Menge wird jeweils so bemessen, daß die angegebenen Maximaltemperaturen erreicht werden.

Bei dieser Polymerisation entstehen 99 kg/h Polymeres mit einem Schmelzindex von 87 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,956 g/cm<sup>3</sup>. Das Polymer enthält 29,5 Gew.-% Vinylacetat und 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid einpolymerisiert. Es ist besonders geeignet zum Beschichten und zur Herstellung von Verbundmaterial, da es eine hohe Hartfestigkeit besitzt.

Beispiel 5d

In die 1. Reaktionszone werden stündlich 324 kg Äthylen und 7,2 kg n-Butylacrylat zugeführt. Davon wurden 70 g am Reaktoreingang und 30 g über seitliche Einspeisstellen in den Reaktor eingebracht. Die Reingangstemperatur des Reaktorgemisches beträgt 70 °C. Der Mantel des Reaktors wird mit Heizwasser von 184 °C beschickt.

BAD ORIGINAL

408818/1042

- 12 -

LE 7122/7123

2340743

Die Polymerisation erfolgt bei einem Druck von 1630 at unter Einhalten einer Maximaltemperatur von 212 °C.

An Beginn der 2. Reaktionszone werden dem als 1. Reaktionszone verlassenen Reaktionsgemisch 298 kg Äthylbenzol einer Temperatur von 70 °C zugesetzt. Die maximale Reaktionstemperatur der 2. Reaktionszone beträgt 226 °C.

Die Polymerisation wird durch eine 3 kgige Lösung von t-Butylperbenzoyl in Paraffinöl initiiert. In jede Zone werden davon 2,2 l am Beginn der jeweiligen Reaktionszone getrennt von Monomeren zudosiert. Die Menge ist so bemessen, daß eine gleichbleibende Reaktionstemperatur gewährleistet ist.

Bei der Polymerisation werden stündlich 109 kg Produkt mit einem Schmelzindex von 4,4 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,927 g/cm<sup>3</sup> hergestellt. Das Polymer enthält 5,4 Gew.-% n-Butylacrylat.

Die anwendungstechnische Überprüfung zeigte, daß das Polymer z.B. zur Herstellung von Hohlkörpern u.a. Spritzgüßartikeln mit gegenüber Polyäthylen verbesserter Spannungsdilatations- und Tieftemperaturbeständigkeit geeignet ist.

#### Beispiel 6:

Dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden stündlich in der 1. Reaktionszone 306 kg Äthylbenzol, 70 % davon an Reaktionslage und 30 % über 6 seitliche Einspeisestellen zugeführt. Zusätzlich werden

BAG ORIGINAL

409016/1042

-13 -

LF 7122/7123

2340743

stündlich am Reaktoreingang 0,3 kg und an jeder seitlichen Ein-  
speisestelle 0,15 kg Methacrylnäure zugeführt.

In die 2. Reaktionszone werden den die 1. Reaktionszone verlassenen  
den Reaktionsgemisch stündlich weitere 294 kg Äthylben im gleichen  
Verhältnis wie in der 1. Zone am Reaktoreingang und den seitlichen  
Einspeisestellen eingegeben, sowie 1,2 kg und je seitliche Einspeise-  
stelle 0,6 kg t-Butylmethacrylat zugeführt.

Die Äthylentemperaturen betragen vor dem Eingang 70 °C. Die Heiz-  
wasseremperaturen sind 219 °C in der 1. Reaktionszone und 199 °C  
in der 2. Reaktionszone.

Die Polymerisation erfolgt bei 2400 st und Maximaltemperaturen von  
258 °C in der 1. Zone und 225 °C in der 2. Zone. Als Initiator  
werden jeweils am Eingang der Reaktionszone in die 1. Zone 2,4 l/h  
und in die 2. Zone 2,2 l/h einer 0,5 %igen t-Butylperbenzoyllösung  
in Paraffinöl so zudosiert, daß die angegebenen Reaktionstempera-  
turen gehalten werden.

Man erhält stündlich 113 kg Polymerisat mit einem Schmelzindex von  
1,4 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,926 g/cm<sup>3</sup>, das  
4,2 Gew.-% t-Butylmethacrylat und 1 Gew.-% Methacrylnäure ent-  
hält.

Das Polymerisat ist z.B. zur Herstellung von Folien geeignet, die  
sich durch eine ausgezeichnete Zähigkeit und Flexibilität bei her-  
vorragender Fettenbeständigkeit auszeichnen.

409815/1042

BAD ORIGINAL

IP 7122/7123

2340743

## Beispiel 7:

Zur Durchführung des Versuches wird der gleiche Polymerisationsreaktor verwendet, wie der in Beispiel 1 beschrieben wurde.

In die 1. Reaktionszone gibt man stündlich 316 kg Äthylbenzol zusammen mit 0,5 kg Propan als Kettenträger. Am Eingang der 2. Reaktionszone werden dem die 1. Zone verlassenden Reaktionsgemisch stündlich 312 kg eines Gemisches von Äthylbenzol und Propan der gleichen Zusammensetzung wie es in der 1. Zone verwendet wird, zugeführt. Gleichzeitig werden stündlich 12,5 kg Maleinsäureanhydrid am Eingang der 2. Reaktionszone eingespeist. Die Polymerisation erfolgt bei einem Druck von 1550 at und Reaktionstemperaturen von 217 °C in der 1. Zone und 222 °C in der 2. Zone.

Als Initiator, der als 3 kgige Lösung in Paraffinöl am Eingang der jeweiligen Reaktionszone getrennt vom Monomeren zugeführt wird, wird t-Butylperbenzoesäure verwendet, wovon je Zone 1,7 l zugesetzt werden. Die Menge ist so bemessen, daß eine gleichbleibende Reaktionstemperatur besteht.

Man erhält stündlich 51,7 kg Polymeres mit einem Schmelzindex von 7,4 g/10 min bei 190 °C und einer Dichte von 0,923 g/cm<sup>3</sup> mit einem Gehalt von 24 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

Das Polymerisat ist n.a. wegen seiner guten Kettensieckigkeit als Überzugsmaterial für Metalle besonders geeignet.

BAD ORIGINAL

409816/1042

- 15 -

2340743

IP 7122/7123

Die Bestimmung der Schmelzindizes erfolgt nach ICI 20996 "Plaste, Prüfverfahren, Bestimmung des Schmelzindex von Polyäthylen und Polyäthylencopolymeren" und die Bestimmung der Dichten nach ICI 14095 "Prüfung von Elasten, Bestimmung der Rohdichte".

409816/1042



- 15 -

2340743

EP 7122/7123

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerlegierungen von Homo-, Co- und Terpolymerisaten des Äthylens, insbesondere mit Vinylacetat, bei Drücken oberhalb 500 at und Temperaturen im Bereich von 100 bis 400 °C in Gegenwart von unter diesen Bedingungen freie Radikale bildenden Initiatoren und gegebenenfalls Kettenreglern in einem Zweisamenrohrreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten der beiden Reaktionszonen ein Gemisch aus Äthylen oder Äthylen und Vinylacetat und einem weiteren Monomeren, das alternierend mit Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisationsfähig ist oder das eine wesentlich höhere Reaktivität als mindestens eine dieser beiden Komponenten besitzt, bei Drücken von 1200 bis 3500 at und Temperaturen von 100 bis 350 °C polymerisiert und daß man in der zweiten der beiden Reaktionszonen nach erneuter Reaktionsgaszufuhr

a) Äthylen oder ein Gemisch von Äthylen und einem weiteren

Monomeren

oder, falls in der ersten Reaktionszone ein Vinylacetat enthaltenes Gemisch eingesetzt wurde,

b) Äthylen und Vinylacetat oder Äthylen, Vinylacetat und ein

weiteres Monomeres,

das alternierend mit Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisiert oder eine wesentlich höhere Reaktivität besitzt als mindestens eine dieser beiden Komponenten, bei Drücken von 1150 bis 3450 at und Temperaturen von 150 bis 400 °C weiterpolymerisiert, wobei

409816/1042

END ORIGINAL

- 17 -

LP 7122/7123

2340743

die maximale Reaktionstemperatur 1 bis 100 °C höher ist als in der ersten Reaktionszone und das Molverhältnis des in der jeweiligen Reaktionszone eingesetzten Äthylens : Vinylacetat 100 : 1,5 bis 100 : 35 und das Molverhältnis des in der jeweiligen Reaktionszone eingesetzten Äthylens : weiteren Monomeren 100 : 0,004 bis 100 : 7 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alternierend polymerisierendes Monomeres Maleinsäureanhydrid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das alternierend polymerisierende Monomere in Konzentrationen von 0,05 bis 10 Mol-% der Gesamtmonomerenmenge zur Polymerisation eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Monomere, die wesentlich schneller als Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisieren, solche verwendet werden, deren Verhältnis der r-Werte

Äthylen und/oder Vinylacetat  $< 0,004$  ist  
weiteres Monomeres

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Monomeres, das eine wesentlich höhere Reaktivität bei der Terpolymerisation mit Äthylen und Vinylacetat gegenüber Äthylen und/oder Vinylacetat besitzt, n-Butylacrylat, Methylacrylat, Vinylidenchlorid, Methylmethacrylat, n-Butylmethacry-

409816/1042

BAD ORIGINAL

- 18 -

IP 7122/7123

2340743

lat, Acrylnitril, N-Isopropylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, t-Butylmethacrylat, Methacrylsäure und bzw. oder Äthylacrylat verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Monomeren in Konzentrationen von 0,1 bis 2,9 Mol-% des Gesamtstoffs der jeweiligen Reaktionszone eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Monomere, die wesentlich schneller als Äthylen und/oder Vinylacetat polymerisieren, Verbindungen eingesetzt werden, die mehr als bifunktionell sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1, 4 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung die mehr als bifunktionell ist, ein Monomeres mit konjugierten Doppelbindungen, zur Doppelbindung  $\alpha$ -ständigen CO-Gruppen oder eine Allylverbindung, besonders Hexadien-1,5, Diallylglykol, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Diallyladipat und Allylacrylat, verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mehr als bifunktionelle Verbindung in Mengen von 0,005 bis 5 Mol-% des Gesamtstoffs der jeweiligen Reaktionszone eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Monomeren in der ersten und zweiten Reaktionszone unterschiedlich sind.

409816/1042

- 3 -

LP 9122/7123

2340743

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Initiatorkonzentration in beiden Reaktionszonen 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomengen, beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgemische in der Reihenfolge in den beiden Reaktionszonen polymerisiert werden, daß das Reaktionsgemisch mit der größeren Kettenübertragungswirkung in der ersten Reaktionszone polymerisiert wird.

409916/1042